

18.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 13 JAN 2005

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年11月21日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-392464
[ST. 10/C]: [JP2003-392464]

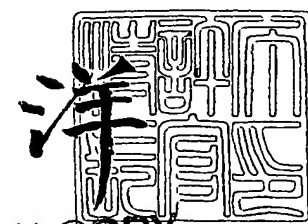
出 願 人
Applicant(s): 株式会社東芝
東芝マテリアル株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 9FB0320281
【提出日】 平成15年11月21日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C04B 35/58
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 東芝マテリアル株式会社
 内
 【氏名】 小松 通泰
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 東芝マテリアル株式会社
 内
 【氏名】 宮下 公哉
【特許出願人】
 【識別番号】 000003078
 【氏名又は名称】 株式会社 東芝
【特許出願人】
 【識別番号】 303058328
 【氏名又は名称】 東芝マテリアル株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078765
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 波多野 久
【選任した代理人】
 【識別番号】 100078802
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 関口 俊三
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077757
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 猿渡 章雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100122253
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 古川 潤一
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011899
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

窒化アルミニウム（101面）のX線回折強度 I_{AlN} に対する $Al_2Y_4O_9$ （201面）のX線回折強度 $I_{Al_2Y_4O_9}$ の比（ $I_{Al_2Y_4O_9}/I_{AlN}$ ）が0.002～0.03であり、熱伝導率が $220W/m \cdot K$ 以上、三点曲げ強度が $250MPa$ 以上であることを特徴とする高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体。

【請求項2】

Y_2O_3 （222面）のX線回折強度 $I_{Y_2O_3}$ の窒化アルミニウム（101面）のX線回折強度 I_{AlN} に対する比（ $I_{Y_2O_3}/I_{AlN}$ ）が0.002～0.06であることを特徴とする請求項1記載の高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体。

【請求項3】

窒化アルミニウム（101面）のX線回折強度 I_{AlN} に対する $Al_2Y_4O_9$ （201面）のX線回折強度 $I_{Al_2Y_4O_9}$ の比（ $I_{Al_2Y_4O_9}/I_{AlN}$ ）が0.002～0.06であり、且つ Y_2O_3 （222面）のX線回折強度 $I_{Y_2O_3}$ の窒化アルミニウム（101面）のX線回折強度 I_{AlN} に対する比（ $I_{Y_2O_3}/I_{AlN}$ ）が0.008～0.06であり、熱伝導率が $240W/m \cdot K$ 以上、三点曲げ強度が $200MPa$ 以上であることを特徴とする高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体。

【請求項4】

Y元素を0.14～1.5質量%、酸素を0.05～0.5質量%含有し、酸素とY元素との質量比率（O/Y）が0.5以下であり、窒化アルミニウム結晶粒子の平均径が $4\mu m$ 以上で、任意の結晶組織面積 $100\mu m \times 100\mu m$ 当りに存在する結晶粒子数が200個以下であり、粒界相の最大径が $0.5\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体。

【請求項5】

Y元素を0.14～1.5質量%、酸素を0.05～0.5質量%含有し、酸素とY元素との質量比率（O/Y）が0.5以下であり、窒化アルミニウム結晶粒子の平均径が $6\mu m$ 以上で、任意の結晶組織面積 $100\mu m \times 100\mu m$ 当りに存在する結晶粒子数が150個以下であり、粒界相の最大径が $0.5\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項3記載の高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体。

【書類名】明細書

【発明の名称】高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体およびその製造方法に係り、特に熱伝導率が高く放熱性および量産性に優れた窒化アルミニウム焼結体およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の金属材料と比較して強度、耐熱性、耐食性、耐摩耗性、軽量性などの諸特性に優れたセラミックス焼結体が、半導体、電子機器材料、エンジン用部材、高速切削工具用材料、ノズル、ベアリングなど、従来の金属材料では耐えられない過酷な温度、応力、摩耗条件下で使用される機械部品、構造物や装飾品材料として広く利用されている。

【0003】

特に窒化アルミニウム (AlN) 焼結体は高熱伝導性を有する絶縁体であり、シリコン (Si) に近い熱膨張係数を有することから高集積化した半導体装置の放熱板や基板として、その用途を拡大している。

【0004】

従来、上記窒化アルミニウム焼結体は一般的に下記の製造方法によって量産されている。すなわち、セラミックス原料としての窒化アルミニウム粉末に Y_2O_3 などの焼結助剤と、有機バインダーと、必要に応じて各種添加剤や溶媒、分散剤とを添加して原料混合体を調製し、得られた原料混合体をロール成形法やドクターブレード法によって成形し、薄板状ないしシート状の成形体としたり、原料混合体をプレス成形して厚板状ないし大型の成形体を形成する。次に得られた成形体は、空気または窒素ガス雰囲気において $400 \sim 500^\circ C$ に加熱され脱脂処理され、有機バインダーとして添加された炭化水素成分等が成形体からほぼ完全に排除脱脂される。そして脱脂された成形体は窒素ガス雰囲気等で高温に加熱され緻密化焼結されて窒化アルミニウム焼結体が形成される。

【0005】

窒化アルミニウム (AlN) は難焼結性セラミックスであり、その緻密化を促進するため、および AlN 原料粉末中の不純物酸素が AlN 結晶粒子内へ固溶して熱抵抗が増加することを防止するために焼結助剤として酸化イットリウム (Y_2O_3) などの希土類酸化物を添加することが一般的に行われている。これらの焼結助剤は AlN 原料粉末中に含まれる酸素と反応して、 Y_2O_3 の場合は $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ (YAG), $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ (YAL), $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ (YAM) などから成る液相組成物を形成し、焼結体に緻密化を達成するとともに、上記熱抵抗となる不純物酸素を粒界相として固定し高熱伝導化を達成するものと考えられている。

【0006】

このような従来の高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体として、例えば窒化アルミニウムから成り、その結晶粒子の平均粒径が $2 \sim 10 \mu m$ である主相と $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 或いは $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 或いは $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ のいずれかの単一成分からなり、 Y_2O_3 含有量が $1.0 \sim 4.6$ 重量%である副相から構成され、熱伝導率が $200 W/m \cdot K$ 以上で、且つ曲げ強度が $40 Kg/mm^2$ 以上である窒化アルミニウム焼結体が提案されている (例えば、特許文献1参照。)

【特許文献1】特開平10-25160号公報 (第1-2頁、請求項1)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、従来の製造方法においては、原料粉末の平均粒径、不純物、焼結助剤の種類および添加量、脱脂、焼結条件などを厳正に管理した場合においても、前記不純物酸素を固定するのに必要な $3 \sim 5$ 質量%の多量の希土類酸化物を添加しているため、熱抵抗

となる酸化物量が多くなり $220\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の高い熱伝導率が得られにくく、AlN 焼結体固有の最大特性である優れた放熱特性が損なわれる場合が多く、技術的改善が強く要請されている。

【0008】

本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、特に熱伝導率が高く放熱性が優れた高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するために、本発明者らは焼結助剤の添加量、熱伝導の阻害要因である酸素の低減法、脱脂状態が焼結体の緻密化や組織状態、熱伝導率に及ぼす影響を比較検討した。その結果、焼結助剤としての Y_2O_3 添加量を 0.2～2 質量%と緻密化に必要な最少量にし、かつ熱伝導率の阻害要因である酸素を除去するために必要な適正量の炭素量を脱脂工程の条件制御により残存させ、次の焼結工程における緻密化焼結前に仮焼処理工程を導入し、焼結後の粒界相を熱抵抗が低い $2\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (YAM) のみから成る相または $2\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (YAM) と Y_2O_3 とから成る相の 2 種にすることにより、焼結体中の不純物酸素量が 0.5%以下に減少し、 $220\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上好ましくは $250\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の高熱伝導率を有する窒化アルミニウム焼結体が量産性良く容易に得られるという知見を得た。

【0010】

また、緻密化焼結後における焼結体の冷却速度を毎時 150°C 以下にして徐冷することにより、粗大な粒界相が発生せず微細で緻密な結晶組織を有する AlN 焼結体得られるという知見も得られた。本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。

【0011】

すなわち、本願第 1 の発明に係る高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体は、窒化アルミニウム (101 面) の X 線回折強度 I_{AlN} に対する $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ (201 面) の X 線回折強度 $I_{\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9}$ の比 ($I_{\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9}/I_{\text{AlN}}$) が 0.002～0.03 であり、熱伝導率が $220\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、三点曲げ強度が 250 MPa 以上であることを特徴とする。

【0012】

また、上記第 1 の発明に係る高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体において、 Y_2O_3 (222 面) の X 線回折強度 $I_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ の窒化アルミニウム (101 面) の X 線回折強度 I_{AlN} に対する比 ($I_{\text{Y}_2\text{O}_3}/I_{\text{AlN}}$) が 0.002～0.06 であるように構成しても良い。

【0013】

さらに上記第 1 の発明に係る高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体において、Y 元素を 0.14～1.5 質量%、酸素を 0.05～0.5 質量%含有し、酸素と Y 元素との質量比率 (O/Y) が 0.5 以下であり、窒化アルミニウム結晶粒子の平均径が $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上で、任意の結晶組織面積 $100\text{ }\mu\text{m}\times 100\text{ }\mu\text{m}$ 当りに存在する結晶粒子数が 200 個以下であり、粒界相の最大径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、上記第 1 の発明において、窒化アルミニウム結晶粒子の最小径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、最大径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0014】

また、本願第 2 の発明に係る高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体は、窒化アルミニウム (101 面) の X 線回折強度 I_{AlN} に対する $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ (201 面) の X 線回折強度 $I_{\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9}$ の比 ($I_{\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9}/I_{\text{AlN}}$) が 0.002～0.06 であり、且つ Y_2O_3 (222 面) の X 線回折強度 $I_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ の窒化アルミニウム (101 面) の X 線回折強度 I_{AlN} に対する比 ($I_{\text{Y}_2\text{O}_3}/I_{\text{AlN}}$) が 0.008～0.06 であり、熱伝導率が $240\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、三点曲げ強度が 200 MPa 以上であることを特徴とする。

【0015】

上記第2の発明に係る高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体において、Y元素を0.14～1.5質量%、酸素を0.05～0.5質量%含有し、酸素とY元素との質量比率(O/Y)が0.5以下であり、窒化アルミニウム結晶粒子の平均径が6 μ m以上であり、任意の結晶組織面積100 μ m \times 100 μ m当りに存在する結晶粒子数が150個以下であり、粒界相の最大径が0.5 μ m以下であることが好ましい。また、上記第2の発明において、窒化アルミニウム結晶粒子の最小径が4 μ m以上であり、最大径が25 μ m以下であることが好ましい。

【0016】

上記第1および第2の発明に係る高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体において、焼結体を構成する主相は窒化けい素(A1N)である一方、副相となる粒界相は熱抵抗が低い $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ (YAM)から成る相または $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ (YAM)と Y_2O_3 とから成る相のいずれかに限定される。上記YAM相はX線回折分析において $Al_2Y_4O_9$ (201面)の回折ピーク強度として同定・定量される。粒界相に $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ (YAL)や $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ (YAG)などの、熱抵抗が高い第3相を含む場合は、A1N焼結体の熱伝導率が低下する。

【0017】

上記第1および第2の発明に係る高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体において、X線回折強度比($IA_{12}Y_4O_9 / IA_{1N}$)は上記YAM相の生成割合を示すものであり、焼結体の熱伝導率および三点曲げ強度の要求特性に応じて0.002～0.03の範囲または0.002～0.06の範囲とされる。上記YAM相のX線回折強度比が上記下限値未満になると、A1N結晶粒子を相互に結合せしめる粒界相の機能が不足し焼結体の構造強度が低下する場合がある。一方、上記X線回折強度比が上限値を超えると熱抵抗が増加し、焼結体の熱伝導率が低下し易い。

【0018】

また Y_2O_3 (222面)のX線回折強度 $I_{Y_2O_3}$ の窒化アルミニウム(101面)のX線回折強度 IA_{1N} に対する比($I_{Y_2O_3} / IA_{1N}$)は、粒界相に析出した Y_2O_3 相の生成割合を示すものであり、焼結体の熱伝導率および三点曲げ強度の要求特性に応じて0.002～0.06の範囲または0.008～0.06の範囲とされる。上記 Y_2O_3 相のX線回折強度比が上記下限値未満であると、焼結性の改善効果が不十分であり、焼結体の構造強度が低下したり、A1N結晶中に酸素が固溶して熱伝導率が低下したりする。一方、上記X線回折強度比が上限値(0.06)を超えると、焼結体中に気孔が残存して収縮率が増大し変形が大きくなるとともに、熱伝導率が低下する。

【0019】

上記X線回折強度比($IA_{12}Y_4O_9 / IA_{1N}$)を0.002～0.03の範囲とする場合、または上記X線回折強度比($IA_{12}Y_4O_9 / IA_{1N}$)を0.002～0.06の範囲とし、且つX線回折強度比($I_{Y_2O_3} / IA_{1N}$)を0.002～0.06の範囲にした場合に、熱伝導率が220W/m \cdot K以上であり、三点曲げ強度が250MPa以上である窒化アルミニウム焼結体が得られ易い。

【0020】

また、上記X線回折強度比($IA_{12}Y_4O_9 / IA_{1N}$)を0.002～0.06の範囲とし、且つX線回折強度比($I_{Y_2O_3} / IA_{1N}$)を0.008～0.06の範囲にした場合に、熱伝導率が240W/m \cdot K以上であり、三点曲げ強度が200MPa以上である窒化アルミニウム焼結体が得られ易い。

【0021】

Y元素は、A1N原料粉末に含まれる不純物酸素と反応して、イットリアーアルミナー金属化合物(YAM, $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$)などから成る液相を形成し、焼結体の緻密化を達成する焼結助剤として作用するとともに、この不純物酸素を粒界相として固定し高熱伝導化も達成するために、酸化物換算で0.2～2質量%の範囲で添加される。

【0022】

このY元素の含有量が酸化物換算で0.2質量%未満の場合は、焼結性の改善効果が十分に発揮されず、焼結体が緻密化されず低強度の焼結体が形成されたり、AlN結晶中に酸素が固溶し、高い熱伝導率を有する焼結体が形成できない。一方、含有量が2質量%を超える過量となると、過量の粒界相が焼結体中に残存したり、熱処理により除去される粒界相の体積が大きいため、焼結体中に空孔（気孔）が残ったりして収縮率が増大し変形が生じ易くなると共に、焼結体の熱伝導率が低下してしまう。最終的にAlN焼結体中に含有されるY元素量は0.14～1.5質量%の範囲が好ましい。

【0023】

一方、酸素（O）は上記粒界相を形成する成分であり、AlN焼結体中に0.05～0.5質量%の範囲で含有されることが好ましい。上記酸素含有量が0.05質量%未満の場合には、粒界相の形成割合が少なくなり、粒界相のよるAlN結晶粒を相互に結合する効果が減少し、AlN焼結体全体の構造強度が低下してしまう。すなわち、上記Y成分および酸素からなる液相は焼結後においてAlN結晶粒の粒界部にガラス質または結晶質として凝固して粒界相を形成し、この粒界相がAlN結晶粒を相互に強固に結合せしめAlN焼結体全体の構造強度を高める。

【0024】

しかしながら、酸素含有量が0.5質量%を超える過量になると、熱抵抗が高い粒界相の割合が相対的に増加するために、焼結体の熱伝導率が低下する。また、過量の粒界相が焼結体中に残存したり、熱処理により除去される粒界相の体積が大きいため、焼結体中に空孔（気孔）が残ったりして収縮率が増大し、変形を生じ易くなる。

【0025】

また、本発明に係る高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体において、酸素とY元素との質量比率（O/Y）は0.5以下とすることが好ましい。この質量比率（O/Y）が0.5を超えるように過大になると、熱抵抗が高い酸素化合物が多くなり、焼結体の熱伝導率が低下する。この質量比率（O/Y）は0.4以下であることがさらに好ましい。

【0026】

さらに、本発明に係る高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体において、AlN結晶粒子の平均粒子径は、4 μ m以上、好ましくは6 μ m以上、さらに好ましくは8 μ m以上とすると良い。これはAlN結晶の粒成長によって結晶粒子が粗大化することによって、熱抵抗が大きい粒界相の数を相対的に減少させることが可能になり、焼結体の熱伝導率を向上させることができるからである。

【0027】

特に、窒化アルミニウム結晶粒子の平均径を4 μ m以上、好ましくは6 μ m以上、最小径を2 μ m以上、最大径を20 μ m以下とし、任意の結晶組織面積100 μ m \times 100 μ m当りに存在する結晶粒子数を200個以下とし、粒界相の最大径を0.5 μ m以下とすることにより、熱伝導率が220W/m \cdot K以上であり、三点曲げ強度が250MPa以上である高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体を得られ易くなる。

【0028】

一方、窒化アルミニウム結晶粒子の平均径を6 μ m以上、好ましくは8 μ m以上、最小径を4 μ m以上、最大径を25 μ m以下とし、任意の結晶組織面積100 μ m \times 100 μ m当りに存在する結晶粒子数を150個以下とし、粒界相の最大径を0.5 μ m以下とすることにより、熱伝導率が240W/m \cdot K以上、三点曲げ強度が200MPa以上である高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体を得られ易くなる。

【0029】

上記窒化アルミニウム結晶粒子の平均径または最小値が上記下限値未満となると、熱抵抗となる粒界相の数が増加して熱伝導率が低下し易くなる。一方、窒化アルミニウム結晶粒子の最大径が上記上限値を超えると、熱伝導性は向上するが焼結体の構造強度が低下してしまう。また、窒化アルミニウム結晶粒子の存在数が上記上限値を超えると、構造強度は増加するが、熱抵抗となる粒界相の存在数が増加するため、焼結体の熱伝導性が低下してしまう。

【0030】

ここで、上記窒化アルミニウム結晶粒子の平均径、最小径、最大径および粒界相の最大径は、以下のように測定できる。すなわち、各A1N焼結体から切り出した5mm×10mm×0.6mmまたは4mm×4mm×10mmの試料片の断面組織から100μm×100μmの領域を有する3箇所の測定領域を選定し、各領域を倍率が1000倍であるSEMにて観察し、その組織影像から測定される。なお測定対象は各粒子全体が現れている粒子および3重点全体が現れている粒界相に限定する。

【0031】

具体的には、各窒化アルミニウム結晶粒子の直径は、A1N結晶粒子に外接する最小円の直径で測定される一方、粒界相の直径は、A1N焼結体の断面結晶組織に存在する粒界相の三重点等内に接する最大円の直径で測定される。そして、本発明における窒化アルミニウム結晶粒子の最小径は、上記3領域に存在するA1N結晶粒の直径のうちで最小の値を示す。一方、窒化アルミニウム結晶粒子の最大径は、上記3領域に存在するA1N結晶粒の直径のうちで最大の値を示す。さらに窒化アルミニウム結晶粒子の平均径は、上記3領域に存在する全A1N結晶粒の直径の平均値を示す。

【0032】

上記粒界相の最大径が0.5μmを超えるように液相の凝集偏析が著しくなると、A1N結晶粒子相互の液相による結合作用が低下し焼結体全体としての強度が低下し易くなると同時に粗大な粒界相は熱伝導の妨げとなり、A1N焼結体の熱伝導率を低下させる。

【0033】

本発明に係る高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体の製造方法は、例えば酸素量が1質量%以下、平均粒径1.5μm以下の窒化アルミニウム粉末にY元素を酸化物換算で0.2～2質量%と有機バインダーとを添加した原料混合体を成形して成形体を調製し、得られた成形体を脱脂して成形体中に残留する炭素量が0.3～0.6質量%の範囲になるように制御した後に、非酸化性雰囲気中で仮焼処理を実施し、しかる後に本焼結する方法が採用できる。

【0034】

特に上記製法において、Y元素の酸化物により焼結時に形成された液相が凝固する温度までに至る焼結体の冷却速度を毎時150℃以下にして徐冷することにより、気孔を微細化できるとともに、窒化アルミニウムの結晶組織をより微細かつ均一に形成することができる。

【0035】

本発明方法において使用され、焼結体の主成分となる窒化アルミニウム(A1N)粉末としては、焼結性および熱伝導性を考慮して不純物酸素含有量が1質量%以下、好ましくは0.7質量%以下に抑制され、平均粒径が0.05～1.5μm程度、好ましくは1μm以下のものを使用する。使用する窒化アルミニウム(A1N)粉末の平均粒径が1.5μmを超える場合は、焼結性が劣るために長時間または高温での焼結が必要となり、焼結体の機械的強度も低下するために好ましくない。

【0036】

また、本発明で使用し得る有機バインダー(結合剤)としては、何ら限定されるものではなく、一般にセラミックス粉末の成形に使用されるポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレート等の有機高分子系結合材が好適に使用できる。

【0037】

前記の通り、Y元素は焼結助剤として酸化物換算で0.2～2質量%の割合で窒化アルミニウム原料粉末に添加される。焼結助剤の具体例としてはYの酸化物もしくは焼結操作によりこれらの化合物となる物質(炭酸塩等)が単独で、または2種以上混合して使用され、特に酸化イットリウム(Y₂O₃)が好ましい。これらの焼結助剤は、窒化アルミニウムの原料粉末表面のアルミニウム酸化物相と反応してYAMなどの複合酸化物の液相を形成し、この液相が焼結体の高密度化(緻密化)をもたらす。Y₂O₃を焼結助剤として用いた場合、アルミン酸イットリウムが生成し液相焼結が進行すると考えられる。これら

の焼結助剤を添加して常圧焼結すると、焼結性の向上（緻密化）のみではなく、熱伝導率も向上できる。すなわち焼結時に A1N 中に固溶していた不純物酸素が Y_2O_3 と反応して結晶粒界の酸化物相として偏析するため、格子欠陥の少ない焼結体を得られ、熱伝導率が向上する。

【0038】

次に上記窒化アルミニウム焼結体を製造する場合の概略工程について説明する。すなわち酸素含有量を規定した所定粒径の窒化アルミニウム粉末に、所定量の焼結助剤としての Y 化合物および有機バインダー、必要に応じて非晶質炭素等の必要な添加剤を加えて原料混合体を調製し、次に得られた原料混合体を成形して所定形状の成形体を得る。原料混合体の成形法としては、汎用の金型プレス法、冷間静水圧プレス（CIP）法、あるいはドクターブレード法、ロール成形法のようなシート成形法などが適用できる。

【0039】

上記成形操作に引き続いて、成形体を非酸化性雰囲気中、例えば窒素ガス雰囲気中で温度 500～800℃で 1～4 時間加熱して、予め添加していた大部分の有機バインダーの脱脂・除去を行い、成形体に残存する炭素量を厳密に調整する。

【0040】

次に脱脂処理された成形体は、窒素ガス（ N_2 ）等の非酸化性雰囲気または減圧雰囲気中で温度 1300～1550℃に加熱し 1～8 時間保持する仮焼処理を実施する。この仮焼処理により、成形体に残留していた炭素と酸素成分とが効果的に結合して成形体外に蒸発飛散し、緻密化に必要な粒界相を形成するための最少量の酸素を残して酸素含有量が低減される。

【0041】

上記仮焼処理を実施しない場合には、脱酸に有効に働く残存炭素が酸素と結合して蒸発飛散しないため、添加した Y_2O_3 が還元窒化され YN を生成したり、炭素がそのまま残存して緻密化を阻害したりする。

【0042】

上記脱脂処理後において、すなわち本焼結前の段階において、成形体に残留する炭素量が 0.3～0.6 質量%の範囲になるように制御することが重要である。

【0043】

なお、上記脱脂処理した成形体に残存する炭素量は、炭素分析装置（EMI A-521、堀場製作所製）を用いて測定した。

【0044】

上記成形体に残留する炭素量が 0.3 質量%未満の場合には、後工程である焼結工程において、酸素と結合して蒸発飛散する炭素量が適正量より少ないため、焼結体中の酸素成分量が多くなり、熱伝導率が低下してしまう。一方、上記残留炭素量が 0.6 質量%を超えるように過大になると、焼結時においても炭素がそのまま残存して焼結体の緻密化が阻害される。

【0045】

仮焼処理された成形体は、次に焼成容器内に収容され焼成炉内において多段に積層され、この配置状態で複数の成形体は一括して所定温度で焼結される。焼結操作は、窒素ガスなどの非酸化性雰囲気中で成形体を温度 1800～1950℃に 8～18 時間程度加熱して実施される。焼結雰囲気は、窒素ガス雰囲気、または窒素ガスを含む還元性雰囲気で行なう。還元性ガスとしては H_2 ガス、CO ガスを使用してもよい。なお、焼結操作は真空（僅かな還元雰囲気を含む）、減圧、加圧および常圧を含む雰囲気中で実施してもよい。焼結温度が 1800℃未満と低温状態で焼成すると、原料粉末の粒径、含有酸素量によって異なるが、緻密な焼結体を得にくい一方、1950℃より高温で焼成すると、焼成炉内における A1N 自体の蒸気圧が高くなり緻密化が困難になるおそれがあるため、焼結温度は上記範囲に制御すべきである。

【0046】

なお、上記仮焼処理と焼結操作とは、それぞれ別の加熱炉を使用して非連続的に実施す

ることも可能であるが、仮焼処理と焼結操作とを同一の焼成炉を使用して連続的に実施した方が工業規模での量産性に優れるため好ましい。

【0047】

上記焼結操作において緻密な焼結体を得るためにも、また焼結体の熱伝導率を向上させるためにも、ある程度の焼結助剤の添加は必要である。しかしながら、焼結助剤はAlNや不純物酸素と反応して $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ (YAG), $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ (YAL)などの酸化物を形成して粒界相に析出する。これら粒界相の酸化物は熱伝導を妨げる作用を有することが確認されている。したがって過剰量の粒界相が形成されないように焼結助剤の添加量は厳正に管理する必要がある。

【0048】

特に上記のように窒化アルミニウム結晶組織に形成される粒界相の最大径を $0.5\mu m$ 以下にしたり、またAlN結晶粒子を微細化したり、所定のYAM等から成る粒界相を形成したり、焼結体の気孔を微細化するためには、焼結操作完了直後における焼結体の冷却速度を毎時 $150^\circ C$ 以下に制御して徐冷することが好ましい。上記冷却速度を毎時 $150^\circ C$ を超えるように高速度に設定した場合には、焼結体に生成した液相が粒界部に凝集偏析し易く、粗大な粒界相および気孔が形成されたり、焼結体表面に粒界成分の滲み出しにより縞模様や亀の子状の模様が形成されて外観不良が発生し易い。

【0049】

特に焼結完了後に焼成炉の加熱用電源をOFFして炉冷を実施した場合には、冷却速度は毎時 $400 \sim 500^\circ C$ となる。このように、焼結後に急冷した場合には焼結助剤により生成した液相の凝集偏析によるシマ模様などが発生し、焼結体の均質性が損なわれるだけでなく熱伝導率も低下する場合が多い。そのため、焼結後に毎時 $150^\circ C$ 以下の降温速度で液相が凝固する温度まで冷却するが、毎時 $120^\circ C$ 以下の徐冷速度がより好ましい。

【0050】

上記冷却速度を調節する温度範囲は、所定の焼結温度($1800 \sim 1950^\circ C$)から、前記の焼結助剤の反応によって生じる液相が凝固するまでの温度(液相凝固点)までで充分である。前記のような焼結助剤を使用した場合の液相凝固点は概略 $1650 \sim 1500^\circ C$ 程度である。こうして少なくとも焼結温度から液相凝固点に至るまでの焼結体の冷却速度を毎時 $150^\circ C$ 以下に制御することにより、微細な粒界相がAlN結晶粒周囲に均一に分布し、気孔の形成が少ない焼結体を得られる。

【0051】

上記製法によって製造された窒化アルミニウム焼結体は、いずれも多結晶体として非常に高い $220 W/m \cdot K$ ($25^\circ C$)以上、好ましくは $250 W/m \cdot K$ 以上の熱伝導率を有し、また三点曲げ強度も $200 MPa$ 以上、好ましくは $240 MPa$ 以上であり機械的特性にも優れている。

【発明の効果】

【0052】

上記構成に係る窒化アルミニウム焼結体およびその製造方法によれば、焼結助剤としてのY元素添加量を酸化物換算で $0.2 \sim 2$ 質量%と緻密化に必要な最少量に抑制し、熱伝導率の阻害要因である酸素を除去するために緻密化焼結前に脱酸熱処理工程を実施し、焼結後の粒界相を熱抵抗が低い $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ (YAM)から成る相または $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ (YAM)と Y_2O_3 とから成る相の2種に限定しているため、焼結体中の不純物酸素量が 0.5% 以下に減少し、 $220 W/m \cdot K$ 以上の高熱伝導率を有する窒化アルミニウム焼結体が量産性良く得られる。

【0053】

また、本発明方法において、特に焼結処理完了直後における焼結体の冷却速度を毎時 $150^\circ C$ 以下と小さく設定した場合には、炉冷のような急速冷却を実施した場合と異なり、焼結時に生成した液相の凝集偏析が少なく、微細な粒界相が均一に分布した結晶組織が得られる。また結晶組織に形成される気孔も微細化すると同時に減少させることができる。したがって、粗大な粒界相や気孔によって熱伝達や緻密化が阻害されることが少なく、高

強度で高い熱伝導率を有する窒化アルミニウム焼結体が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0054】

次に本発明の実施形態を以下に示す実施例を参照して具体的に説明する。

【0055】

[実施例 1～12]

不純物として酸素を 0.7 質量%含有し、平均粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ の窒化アルミニウム粉末に対して、焼結助剤としての Y_2O_3 (酸化イットリウム) を表 1 に示す Y 元素量となるように添加し、エチルアルコール中で 30 時間湿式混合した後に乾燥して原料粉末混合体を調製した。さらにこの原料混合体 100 重量部に対して有機バインダーとしてのブチルメタクリレート を 12 重量部添加し、ボールミル混合を十分に実施した。

【0056】

次に乾燥して得た原料粉末混合体をプレス成形機の成形用金型内に充填して $1200\ \text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧力にて圧縮成形して実施例 1～12 用の成形体を多数調製し、引き続き各成形体を表 1 に示す条件にて脱脂処理した。

【0057】

しかる後に、各成形体を表 1 に示す雰囲気、温度、時間条件で加熱する脱酸熱処理を実施した。引き続き各成形体を、 N_2 ガス雰囲気中にて表 1 に示す条件にて緻密化焼結を実施した後に、焼成炉に付設した加熱装置への通電量を減少させて焼成炉内温度が 1500°C まで降下するまでの間における焼結体の冷却速度がそれぞれ表 1 に示す値になるように調整して焼結体を徐冷した。その結果、寸法が $40\ \text{mm} \times 40\ \text{mm} \times 4\ \text{mm}$ である実施例 1～12 に係る各 A1N 焼結体を調製した。

【0058】

[実施例 13～19]

実施例 1 において使用した窒化アルミニウム粉末に対して、焼結助剤としての Y_2O_3 (酸化イットリウム) を表 1 に示す Y 元素量となるように添加してボールミル混合を十分に実施した後に乾燥して各原料混合体を調製した。さらにこの原料混合体 100 重量部に対して有機バインダーとしてのブチルメタクリレート を 12 重量部と、可塑剤としてのジブチルフタレート を 4 重量部と、トルエンを 15 重量部とを添加し、さらにボールミル混合を十分に実施してスラリー状の各原料混合体を調製した。

【0059】

次に各原料混合体スラリーから溶媒を除去して粘度を $15000\ \text{cps}$ に調整した後に、湿式シート成形法 (ドクターブレード法) によりシート成形して乾燥し、さらに所定寸法に打ち抜いて実施例 13～19 用の成形体 (グリーンシート) を多数調製した。引き続き各成形体を表 1 に示す条件にて脱脂処理した。

【0060】

しかる後に、各成形体を表 1 に示す雰囲気、温度、時間条件で加熱する脱酸熱処理を実施した。引き続き各成形体を、 N_2 ガス雰囲気中にて表 1 に示す条件にて緻密化焼結を実施した後に、焼成炉に付設した加熱装置への通電量を減少させて焼成炉内温度が 1500°C まで降下するまでの間における焼結体の冷却速度がそれぞれ表 1 に示す値になるように調整して焼結体を徐冷した。その結果、寸法が $75\ \text{mm} \times 75\ \text{mm} \times 0.6\ \text{mm}$ である実施例 13～19 に係る各 A1N 焼結体を調製した。

【0061】

[比較例 1]

一方、脱酸熱処理を実施しない点以外は実施例 1 と同一条件で成形・脱脂・焼結処理して同一寸法を有する比較例 1 に係る A1N 焼結体を調製した。

【0062】

[比較例 2]

また、緻密化焼結完了直後に、加熱装置電源を OFF にし、従来の炉冷による冷却速度 (約 $500^\circ\text{C}/\text{hr}$) で焼結体を冷却した点以外は実施例 1 と同一条件で焼結処理して同

一寸法を有する比較例 2 に係る A1N 焼結体を調製した。

【0063】

[比較例 3]

また、緻密化焼結完了直後における焼結体の冷却速度を $250^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ と過大に設定した以外は実施例 1 と同一条件で焼結処理して同一寸法を有する比較例 3 に係る A1N 焼結体を調製した。

【0064】

[比較例 4～8]

また、 Y_2O_3 添加量を過少にした比較例 4、過大にした比較例 7～8、脱酸熱処理の温度を好ましい範囲から低温度側に設定した比較例 5、および O/Y 質量比を過大にした比較例 5～6 の各 A1N 焼結体を表 1 に示す処理条件でそれぞれ調製した。

【0065】

[比較例 9]

一方、表 1 に示すように脱脂処理を低温度で実施し、脱脂処理後の成形体中の残留炭素量を 0.80 質量% と過大にした点以外は実施例 1 と同一条件で成形・仮焼・焼結処理して同一寸法を有する比較例 9 に係る A1N 焼結体を調製した。

【0066】

各実施例および比較例に係る焼結体中の Y_2O_3 の含有量は、表 1 に示すように原料粉末への Y_2O_3 の添加量より若干減少することが確認された。

【0067】

そして得られた実施例 1～19 および比較例 1～9 に係る各窒化アルミニウム焼結体の特性を評価するため、各焼結体を粉砕して粉末にした後に X 線解析法 (XRD) によって分析し、焼結体の主相および副相を同定し X 線回折強度比で表した。さらに各焼結体の破面についての倍率 3500 倍の走査型電子顕微鏡写真を観察計測することによって、A1N 結晶粒子の最小径、最大径、平均径、単位面積 ($100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$) 当りの存在数、粒界相の最大径を測定するとともに、窒化アルミニウム結晶組織における粒界相の凝集の有無および気孔の凝集の有無を観察した。さらに各焼結体の熱伝導率および曲げ強度の平均値を測定し、下記表 1 右欄に示す結果を得た。

【0068】

なお、各焼結体の Y 元素量および酸素量は、焼結体溶液の ICP 発光分光分析により Y 濃度および酸素濃度を定量した。また熱伝導率はレーザーフラッシュ法により測定する一方、曲げ強度は JIS R-1601 に準じて、三点曲げ強度を測定した。

【表1】

試料No.	Y ₂ O ₃ 添加量(質量%)	成形方法	脱脂処理		残C量(質量%)	焼結温度×時間(°C) (hr)	冷却速度(°C/hr)	含有組成(質量%)			X線回折(※)		AIN		100 ² μm ² 当たりの結晶粒子数(個)	結界相の最大径(μm)	熱伝導率(W/m ² K)	三点曲げ強度(MPa)	備考	
			雰囲気	温度×時間(°C) (hr)				Y	O	O/Y	強度比	その他の相								
												強度比	(14Ag ₂ O ₂ /AIN)(Ti ₂ O ₃ /AIN)							
1	1.0	プレス	窒素中 700×4	0.40	窒素中 1400×4	1900×18	100	0.69	0.21	0.30	0.005	0.028	12	4	18	75	0.1	259	235	
2	0.2	プレス	窒素中 350×4	0.40	窒素中 1550×4	1925×18	100	0.14	0.06	0.43	0.002	—	11	8	20	85	0.05	225	250	
3	0.5	プレス	窒素中 350×4	0.40	窒素中 1400×4	1900×18	100	0.34	0.11	0.32	0.005	0.013	11	3	18	70	0.1	245	260	
4	0.5	プレス	窒素中 700×4	0.40	窒素中 1400×4	1900×18	100	0.34	0.11	0.32	0.005	0.012	11	3	18	70	0.1	250	250	
5	0.5	プレス	窒素中 800×4	0.30	窒素中 1550×4	1900×18	50	0.34	0.11	0.32	0.004	0.014	12	3	20	85	0.1	248	230	
6	0.5	プレス	窒素中 700×4	0.40	窒素中 1400×4	1900×18	100	0.33	0.22	0.33	0.004	0.010	10	3	15	80	0.1	240	270	
7	1.0	プレス	窒素中 325×4	0.80	窒素中 1400×4	1900×18	100	0.70	0.11	0.31	0.004	0.026	12	5	20	70	0.1	245	260	
8	1.0	プレス	窒素中 700×4	0.40	窒素中 1400×4	1850×8	150	0.71	0.29	0.41	0.019	—	9	3	15	135	0.1	225	300	
9	1.0	プレス	窒素中 700×4	0.40	窒素中 1400×4	1850×18	50	0.69	0.20	0.29	0.005	0.029	10	3	18	85	0.2	250	280	
10	1.2	プレス	窒素中 700×4	0.40	窒素中 1400×4	1850×12	100	0.85	0.26	0.31	0.006	0.029	6	3	12	185	0.1	240	315	
11	1.2	プレス	窒素中 700×4	0.40	窒素中 1300×4	1900×18	100	0.84	0.25	0.30	0.006	0.030	12	4	18	75	0.1	245	280	
12	2.0	プレス	窒素中 700×4	0.40	窒素中 1400×6	1850×18	100	1.42	0.46	0.32	0.009	0.050	10	3	15	80	0.1	230	270	
13	0.5	シート	窒素中 700×4	0.50	窒素中 1400×4	1900×18	100	0.34	0.11	0.32	0.011	0.014	11	4	20	80	0.1	250	230	
14	0.9	シート	窒素中 700×4	0.50	窒素中 1400×4	1900×18	50	0.61	0.19	0.31	0.020	0.026	12	5	20	80	0.1	258	220	
15	0.9	シート	窒素中 700×4	0.50	窒素中 1400×4	1875×18	100	0.62	0.21	0.34	0.023	0.023	10	4	18	90	0.1	250	230	
16	0.9	シート	窒素中 700×4	0.50	窒素中 1400×4	1850×18	100	0.63	0.23	0.37	0.026	0.020	9	3	16	120	0.1	240	240	
17	0.9	シート	窒素中 700×4	0.50	窒素中 1400×4	1850×10	100	0.64	0.24	0.38	0.010	0.002	7	2.5	14	170	0.1	230	300	
18	0.9	シート	窒素中 700×4	0.50	窒素中 1400×4	1820×8	100	0.65	0.26	0.40	0.012	—	4	2	8	200	0.1	220	340	
19	0.9	シート	窒素中 700×4	0.50	窒素中 1400×4	1900×18	200	0.60	0.25	0.42	0.013	—	11	4	18	75	0.2	220	250	
実施例																				
1	1.0	プレス	窒素中 700×4	0.40	—	1900×18	100	0.72	0.38	0.50	0.009	—	YAL	11	4	20	80	1	210	180
2	1.0	プレス	窒素中 700×4	0.40	窒素中 1400×4	1900×18	500	0.72	0.35	0.49	0.010	—	YAL	12	4	18	75	0.8	215	200
3	1.0	プレス	窒素中 700×4	0.40	窒素中 1400×4	1900×18	250	0.72	0.35	0.49	0.001	—	—	14	5	25	60	0.05	215	230
4	0.1	プレス	窒素中 700×4	0.40	窒素中 1400×4	1950×18	150	0.07	0.03	0.43	—	—	YAL	8	3	15	140	0.2	210	300
5	1.0	プレス	窒素中 700×4	0.40	窒素中 1100×4	1850×18	150	0.72	0.38	0.53	—	—	YAG	8	3	15	145	0.2	170	300
6	1.0	プレス	窒素中 500×4	0.05	窒素中 1400×4	1850×18	150	0.76	0.54	0.71	—	—	YAG	8	3	15	145	0.2	170	300
7	5.0	プレス	窒素中 500×4	0.05	窒素中 1400×4	1820×8	100	3.80	1.89	0.50	—	—	YAG, YAL	5	1.5	9	300	0.6	195	300
8	5.0	プレス	窒素中 700×4	0.40	—	1850×18	100	未焼結、YN生成												
9	1.0	プレス	窒素中 300×4	0.80	窒素中 1400×4	1900×18	100	未焼結、YN生成												
比較例																				

(※) X線回折の強度比はAINの101面に対して、Al₂Y₂O₅(YAM)は201面、Y₂O₃は222面でのカウント比で表した。
を示す。その他の副相のYALはYAlO₃、YAGはY₃Al₂O₇を示す。

【0069】

上記表1に示す結果から明らかなように、実施例1～18に係る窒化アルミニウム焼結体においては、比較例2～3と比較して緻密化焼結完了直後における焼結体の冷却速度を従来法より低く設定しているため、結晶組織内において液相の凝集偏析が少なく、また気

孔の凝集もなかった。また焼結体を顕微鏡観察したところ、結晶組織はいずれも粒界相の最大径が $0.2\mu\text{m}$ 以下と小さく、また気孔の最大径も $0.5\mu\text{m}$ 未満と微小であった。そして微細な粒界相が均一に分布した結晶組織であり、また $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ を主体とする副相で粒界相が形成されているため、高密度（高強度）で高熱伝導度を有する放熱性の高い焼結体が得られた。また、緻密化焼結完了直後における焼結体の冷却速度を $200^\circ\text{C}/\text{Hr}$ とした実施例19に係る窒化アルミニウム焼結体においては、焼結体組織の単位面積当りの結晶粒子数が減少するとともに、粒界相の最大径が増大し、熱伝導性および強度特性が相対的に低下した。

【0070】

一方、比較例1および比較例8のように脱酸熱処理を実施しない場合には、脱酸に有効に働く残存炭素が酸素と結合して蒸発飛散しないため、添加した Y_2O_3 が還元窒化され YN を生成したり、炭素がそのまま残存して緻密化が阻害されたりするため、未焼結状態であった。

【0071】

また、比較例2および3のように焼結体の冷却速度を大きく設定し、急激に冷却した場合には、粒界相の最大径が $0.8\sim 1\mu\text{m}$ となるような粗大な粒界相が形成され、また最大径が $2\mu\text{m}$ と大きな気孔が各所に観察され、さらに縞状の模様も発生しており、強度および熱伝導率も低下した。

【0072】

さらに、 Y_2O_3 添加量が過少な比較例4においては、焼結体のX線回折強度比（ $\text{IAl}_2\text{Y}_4\text{O}_9/\text{IAlN}$ ）が過少となり、十分な熱伝導率が得られていない。一方、脱酸熱処理の温度を好ましい範囲から低温度側に設定した比較例5においては、 O/Y 質量比が過大になり、熱抵抗が大きい YAL の副相が形成されるため、熱伝導率が十分ではない。同様に、 O/Y 質量比が過大になった比較例6の AlN 焼結体では、結晶組織が微細化されるため、曲げ強度特性は向上するが、熱抵抗が大きい YAG の副相が形成されるため、熱伝導率は低下した。

【0073】

また、 Y_2O_3 添加量を過大にした比較例7では、結晶組織が微細化されるため曲げ強度特性は向上するが、熱抵抗が大きい YAG および YAL の副相が形成されるため、熱伝導率は低下した。

【0074】

一方、脱脂処理を低温度で実施し、脱脂処理後の成形体中の残留炭素量を 0.80 質量%と過大にした比較例9においては、 AlN 成形体の緻密化が困難であり、焼結が不可能であり、未焼結状態であった。また焼結体組織において Y_2O_3 が還元窒化され YN を生成したり、炭素がそのまま残存して緻密化が阻害されていた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱伝導率が高く放熱性が優れた窒化アルミニウム焼結体およびその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 窒化アルミニウム（101面）のX線回折強度 I_{AlN} に対する $Al_2Y_4O_9$ （201面）のX線回折強度 $I_{Al_2Y_4O_9}$ の比（ $I_{Al_2Y_4O_9} / I_{AlN}$ ）が0.002～0.03であり、熱伝導率が220W/m・K以上、三点曲げ強度が250MPa以上であることを特徴とする高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体である。

【選択図】 なし

特願 2003-392464

出願人履歴情報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日	2001年 7月 2日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区芝浦一丁目1番1号
氏 名	株式会社東芝

特願 2 0 0 3 - 3 9 2 4 6 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 5 8 3 2 8]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 0 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地

氏 名

東芝マテリアル株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.